



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 476 359 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91114225.5**

51 Int. Cl.⁵: **C07C 209/72, B01J 23/46**

22 Anmeldetag: **24.08.91**

30 Priorität: **06.09.90 DE 4028270**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.03.92 Patentblatt 92/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Immel, Otto, Dr.**

Immenhofweg 26

W-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: **Darsow, Gerhard, Dr.**

Zu den Tannen 39

W-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: **Braden, Rudolf, Dr.**

Nothauserfeld 1

W-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Schwarz, Hans-Helmut, Dr.**

Rather Strasse 90

W-4150 Krefeld 1(DE)

Erfinder: **Waldmann, Helmut, Dr.**

Henry-Th.-v.-Böttlinger-Strasse 15

W-5090 Leverkusen 1(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Di-(4-aminocyclohexyl)-methan mit einem Anteil an 15 bis 25 Gew.-% des trans-trans-Isomeren.

57 Di-(4-aminocyclohexyl)-methan mit einem Anteil von 15 bis 25 Gew.-% des trans-trans-Isomeren kann durch katalytische Hydrierung von Di-(4-aminophenyl)-methan bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Wasserstoffdruck in Gegenwart eines Ruthenium enthaltenden Trägerkatalysators hergestellt werden, der 0,05 bis 5 Gew.-% Ruthenium auf einem Al₂O₃-Träger enthält, der mit Verbindungen von seltenen Erdmetallen und von Mangan behandelt wurde.

EP 0 476 359 A1

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Gemisches der Isomeren von Di-(4-aminocyclohexyl)-methan durch Hydrierung von Di-(4-aminophenyl)-methan (MDA). Ein solches erfindungsgemäß herstellbares flüssiges Isomerengemisch enthält 15 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 23,5 Gew.-%, des trans-trans-Isomeren.

5 Ein flüssiges Isomerengemisch ist vor allen Dingen gefragt zur Herstellung eines seinerseits bei Raumtemperatur (etwa 10 bis 25 °C) flüssigen, hiervon abgeleiteten Diisocyanats.

Im allgemeinen führt die Hydrierung von MDA zu einem Isomerengemisch, in welchem das cis-cis-Isomere, das cis-trans-Isomere und das trans-trans-Isomere gemeinsam vorkommen und in dem der trans-trans-Anteil der Gleichgewichtskonzentration von etwa 50 Gew.-% zustrebt. Durch ein aufwendiges Umwandlungsverfahren gemäß DE-AS 1 593 293 kann man die gewünschte Isomerenzusammensetzung mit dem obengenannten niedrigeren trans-trans-Isomerenanteil erreichen. Es sind noch weitere Verfahren bekannt geworden, die einen bestimmten trans-trans-Anteil im Isomerengemisch des Di-(4-aminocyclohexyl)-methans einzustellen gestatten (US 3.766.272; US 3.644.522; US 3.155.724; US 3.153.088). In EP 324 190 ist auch bereits ein Hydrierverfahren für MDA beschrieben worden, das durch Verwendung besonderer
10 Katalysatoren und unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen Hydrierprodukte erzeugt, deren trans-trans-Anteil dem gewünschten Wert bereits entspricht. Dieses zuletzt genannte Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Gesamtausbeute an Di-(4-aminocyclohexyl)-methan unbefriedigend ist. Weiterhin ist bei einigen der genannten Hydrier- bzw. Umwandlungsverfahren die Mitverwendung von Ammoniak oder von hochwertigen Lösungsmitteln erforderlich.

20 Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, ein neues, vereinfachtes und damit auch in technischem Maßstab brauchbares Verfahren zu entwickeln, in welchem bei hohem Gesamtumsatz der trans-trans-Isomeregehalt im obengenannten gewünschten Bereich liegt. Diese Aufgabe kann durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Di-(4-aminocyclohexyl)-methan mit einem Anteil von 15 bis 25 Gew.-% des trans-trans-Isomeren durch katalytische Hydrierung von Di-(4-aminophenyl)-methan bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Wasserstoffdruck in Gegenwart eines Ruthenium enthaltenden Trägerkatalysators gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Ruthenium-Katalysator auf einem mit Verbindungen von seltenen Erdmetallen (SE) und von Mangan behandelten Al_2O_3 -Träger mit Rutheniumgehalt von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, einsetzt.
30

Das erfindungsgemäße Verfahren ist demnach durch den Einsatz eines speziellen Ruthenium-Trägerkatalysators gekennzeichnet, dessen Träger Al_2O_3 in der obengenannten speziellen Weise Verbindungen der SE und des Mangans in den angegebenen Mengen enthält. Zur weiteren Verbesserung führt ein Zusatz basischer Alkaliverbindungen.

35 Als Al_2O_3 wird besonders die α - oder die γ -Modifikation, in bevorzugter Weise die γ -Modifikation, eingesetzt.

Der Gehalt an SE und Mangan beträgt zusammen 0,05 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Das Gewichtsverhältnis von SE zu Mangan beträgt 5:1 bis 1:5, bevorzugt 10:9 bis 1:2.

40 Als SE werden die Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems (Mendelejew), wie Scandium, Yttrium, Lanthan und die Lanthaniden verstanden. Als SE kann sowohl eines der genannten Elemente als auch ein Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt werden. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, weil auch rohe Gemische von SE, wie sie technisch verfügbar sind, und in denen zunächst nur eines oder zwei der SE angereichert sind, eingesetzt werden können. In bevorzugter Weise wird eines oder mehrere der
45 Elemente aus der Gruppe Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Dysprosium eingesetzt. In besonders bevorzugter Weise wird Cer und/oder Lanthan eingesetzt. In ganz besonderer Weise wird Cer, gegebenenfalls in einem an Cer angereichertem Gemisch eingesetzt. Zur Beaufschlagung des Al_2O_3 -Trägers liegen die SE und Mangan in Form ihrer Verbindungen, bevorzugt in oxidischer Form, vor.

Als basische Zusätze können die Oxide, Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle, bevorzugt NaOH und KOH, dienen. Dabei können die basischen Zusätze vor oder nach der Metallbeschichtung auf den Katalysatorträger gebracht werden. Auf das Gewicht des Katalysators bezogen, beträgt der Alkalimetallzusatz 0,1 bis 10 %, bevorzugt 0,2 bis 5 %.

Zur Herstellung des erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysators kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß auf ein Al_2O_3 in Form von Strangpreßlingen, Pillen oder Kugeln mit Abmessungen von etwa 2 bis 10 mm Verbindungen der SE und des Mangans aufgebracht werden; der so beaufschlagte Träger wird getrocknet und dann weiter mit einem Rutheniumsalz behandelt, wonach sich eine erneute Trocknungsphase anschließt. In bevorzugter Weise wird der zunächst mit SE und Mangan beaufschlagte Katalysatorträger auf eine Temperatur von 200 bis 450 °C erhitzt, bevor das Ruthenium aufgetragen wird.
55

Das Aufbringen von Verbindungen der SE und des Mangans kann beispielsweise durch Tränken oder Sprühen mit geeigneten Salzen der genannten Elemente erfolgen. Durch eine geeignete Trockentemperatur, insbesondere durch das bevorzugte Erhitzen auf 200 bis 450 °C, werden die Salze der SE und des Mangans in auf dem Katalysatorträger fest haftende Verbindungen übergeführt. Das Aufbringen von Verbindungen der SE und des Mangans kann jedoch auch durch gemeinsames Ausfällen eines SE-Mangan-Hydroxid-Gemisches aus SE- und Mangan-Salzen auf dem getränkten Träger mit Alkalilauge oder Ammoniak und gegebenenfalls anschließendes Auswaschen der löslichen Anteile mit Wasser erfolgen. Als Salze der SE und des Mangans kommen insbesondere die Sulfate, die Chloride, die Acetate und/oder die Nitrate der genannten Elemente in Betracht. Der mit SE und Mangan behandelte Träger wird zunächst getrocknet und dann in bevorzugter Weise während einer Zeit von 1 bis 120 Stunden auf 200 bis 450 °C, bevorzugt 250 bis 430 °C, erhitzt. Während der genannten Zeit kann die Temperatur im angegebenen Bereich von niederen auf höhere Werte erhöht werden.

Zur anschließend erfolgenden Tränkung des so behandelten Trägers mit Ruthenium kann so vorgegangen werden, daß das Ruthenium, beispielsweise in Form einer wäßrigen Lösung des Chlorids, Nitrats, Acetats oder eines anderen geeigneten Salzes auf den Träger aufgetränkt oder aufgesprüht wird, gefolgt wiederum von einer Trocknung. Man kann jedoch auch vor der Trocknung den mit Ruthenium getränkten Träger mit einer Lösung der obengenannten basischen Verbindungen behandeln, wobei das Ruthenium als Oxid oder Hydroxid ausfällt. Hier kann sich eine Auswaschung der wasserlöslichen Anteile und wiederum eine Trocknung anschließen. Danach steht ein solcher erfindungsgemäß einsetzbarer Katalysator grundsätzlich zum Einsatz zur Verfügung. In bevorzugter Weise wird er jedoch vor seinem Einsatz, besonders bevorzugt nach Anordnung im Hydrierreaktor, durch Behandlung mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C aktiviert. Auch nach einer solchen Aktivierung kann es wünschenswert sein, Anionen wie Chlorid, Nitrat, Acetat oder andere, und gegebenenfalls die Kationen der zur Ausfällung benutzten basischen Verbindungen durch eine Wasserwäsche zu entfernen. Man kann jedoch auch den mit Verbindungen der SE und des Mangans beaufschlagten Katalysatorträger zunächst mit der Lösung einer der genannten basischen Verbindungen tränken, anschließend trocknen und auf den so vorbehandelten, basisch eingestellten Katalysatorträger Lösungen von Rutheniumsalzen auftragen, wobei im Moment der Tränkung auch die Ausfällung des Rutheniums in Form seines Oxids oder Hydroxids erfolgt. Auch hierbei ist nach einer abschließenden Trocknung der Katalysator grundsätzlich einsatzbereit, kann jedoch bevorzugt in der beschriebenen Weise vorab mit Wasserstoff bei der genannten Temperatur aktiviert werden. Auch bei dieser Variante ist der Ruthenium-Trägerkatalysator grundsätzlich in Gegenwart der Reste solcher alkalischer Verbindungen betriebsbereit. In bevorzugter Weise wird jedoch die beschriebene Wasserwäsche vorgenommen.

Das Tränken oder das Besprühen des Al_2O_3 -Trägers mit den genannten Stoffen und die hierfür erforderlichen Arbeitsgeräte sind dem Fachmann bekannt; ebenso bekannt ist die Einstellung der gewünschten Beaufschlagung durch die Wahl der Menge und Konzentration der Lösungen der genannten Elemente.

Die erfindungsgemäße Hydrierung erfolgt in einem Temperaturbereich von 80 bis 160 °C, bevorzugt 90 bis 140 °C.

Dabei richtet sich die Wahl der Temperatur nach der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit sowie nach der angestrebten Zusammensetzung des Isomerengemisches.

Mit steigender Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, aber auch der trans-trans-Anteil im entstehenden Isomerengemisch. Auf das Hydrierprodukt wirkt der Katalysator, besonders bei höheren Temperaturen, isomerisierend ein, so daß der trans-trans-Anteil bei längerer Kontaktzeit noch weiter ansteigen kann. Daher ist es im allgemeinen vorteilhaft, das Hydrierprodukt nach beendeter Wasserstoffaufnahme vom Katalysator zu trennen.

Erfindungsgemäß liegt der angewandte Wasserstoffdruck bei 20 bis 500 bar, vorzugsweise bei 200 bis 400 bar. Je höher der Wasserstoffdruck gewählt wird, desto schneller verläuft die Hydrierung. Bei höherem Wasserstoffdruck ist es somit möglich, eine niedrigere Hydriertemperatur und/oder eine kürzere Kontaktzeit mit dem Katalysator einzuhalten, um den trans-trans-Anteil im Hydrierprodukt zu verringern.

Bei diskontinuierlicher Hydrierung im Autoklaven kann man den Ablauf der Reaktion an der aufgenommenen Wasserstoffmenge verfolgen und damit das Ende der Hydrierzeit erkennen. Die Hydrierzeit beträgt in Abhängigkeit von der Katalysatormenge und der eingestellten Temperatur im oben beschriebenen Sinne 2 bis 5 Stunden.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich, etwa in der Rieselfphase, durchführen. Hierzu wird der Katalysator in Form eines Granulats in ein senkrecht angeordnetes Druckrohr gefüllt. Das zu hydrierende MDA, gegebenenfalls gemeinsam mit einem inerten Lösungsmittel zur Verdünnung, und der Wasserstoff werden von oben her über die Katalysatorschüttung geleitet. Der vom ausgetra-

genen Reaktionsprodukt abgetrennte Wasserstoff kann erneut für die Umsetzung verwendet werden. Die günstigste Durchsatzgeschwindigkeit läßt sich bei gegebenen Reaktionsbedingungen durch eine gaschromatographische Analyse (GC-Analyse) des Hydrierproduktes einstellen und verfolgen. Eine Katalysatorbelastung von 0,05 bis 0,5 kg MDA je Liter Katalysator und Stunde hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Als inertes Verdünnungsmittel eignen sich flüssige Verbindungen, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Isobutanol oder tert.-Butanol, die dem Fachmann als hydrierinert bekannt sind. Zur Vermeidung eines systemfremden Verdünnungsmittels kann jedoch in bevorzugter Weise ein Teil des entstehenden Hydrierproduktes zur Verdünnung eingesetzt werden. Bei der Verwendung eines inerten Verdünnungs-/Lösungsmittels beziehungsweise des entstandenen Hydrierproduktes als Verdünnung beträgt im allgemeinen das Verhältnis von MDA zu Verdünnungsmittel 1:0,2 bis 1:2, bevorzugt 1:0,5 bis 1:1.

Im Vergleich zu den Verfahren gemäß Stand der Technik zeigt das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil der höheren Ausbeute in Verbindung mit dem unmittelbaren Erhalt des gewünschten Isomerenverhältnisses und unter Verwendung eines einfach herstellbaren Ruthenium-Katalysators.

In den folgenden Beispielen beziehen sich sämtliche Angaben von Prozentsätzen auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

200 g eines handelsüblichen γ - Al_2O_3 mit einer spezifischen Oberfläche von $350 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Kugeldurchmesser von 2 bis 6 mm wurden mit einer Lösung getränkt, die aus $12,4 \text{ g Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $18,28 \text{ g Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und 50 g Wasser hergestellt worden war. Das getränkte Al_2O_3 wurde im Wasserstrahlvakuum 18 Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend 3 Stunden lang bei 400°C getempert. Der so hergestellte Katalysatorträger wurde mit 70 g einer wäßrigen RuCl_3 -Lösung getränkt, die 2 g Ru enthielt. Der feuchte Katalysator wurde im Wasserstrahlvakuum 18 Stunden bei 120°C getrocknet und 3 Stunden im Wasserstoffstrom ($100 \text{ l H}_2/\text{h}$) bei 350°C aktiviert.

Beispiel 2

25 ml (19 g) des $\text{Ru-Ce-Mn-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators, der nach Beispiel 1 hergestellt wurde und 1% Ru , 2% Ce und 2% Mn enthielt, wurde zur Hydrierung von Di-(4-aminophenyl)-methan (MDA) in einem $0,25 \text{ l}$ -Schüttelautoklaven verwendet. Der Autoklav war im Inneren mit einem Siebkorb ausgestattet, in den der Katalysator gefüllt wurde.

Mit dieser Katalysatorfüllung wurden sechsmal nacheinander 40 g MDA , gelöst in 40 tert.-Butanol , hydriert. Der Wasserstoffdruck betrug 260 bis 300 bar und die Reaktionstemperatur 140°C . Die erforderliche Hydrierzeit lag zwischen 240 bis 300 min. Nach den einzelnen Hydrierungen wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt; das Reaktionsprodukt wurde entnommen, und der Autoklav wurde wieder mit einer Lösung von MDA in tert.-Butanol gefüllt. Die Reaktionsprodukte wurden auf ihren Gehalt an trans-trans-Isomerem und perhydriertem (12 zusätzliche H-Atome) MDA analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Hydrierzeit (Min.)	trans-trans-Isomeres (%)	3- und 4-Kern-Verbindungen (%)	12-HMDA (%)
300	22,5	2,8	96,5
265	19,8	2,6	96,9
240	19,0	1,7	97,9
270	21,0	1,5	98,3
260	20,6	1,9	97,7

Beispiel 3

150 g des nach Beispiel 1 hergestellten Katalysators wurden zur Nachbehandlung mit einer Lösung getränkt, die aus 54 g Wasser und 6 g NaOH hergestellt worden war. Die Menge der eingesetzten Natronlauge entsprach der Saugfähigkeit des Katalysators. Der getränkte Katalysator wurde 20 Stunden bei 100°C getrocknet. 60 ml (53 g) des so hergestellten Katalysators wurden in ein senkrecht angeordnetes Druckrohr (Durchmesser 14 mm , Länge 70 cm) gebracht, das mit einem Ölthermostat beheizt wurde. Das

Zwischenvolumen der Katalysatorschicht wurde mit feinem Seesand (0,2 bis 0,3 mm) ausgefüllt.

Bei 270 bar und 112 °C wurde ein Gemisch aus 1 Gew.-Teil MDA und 1 Gew.-Teil tert.-Butanol zusammen mit Wasserstoff von oben auf den Katalysator geleitet. Die Flüssigkeit rieselte über den Katalysator nach unten in einen Abscheider. Am Kopf des Abscheiders wurden stündlich 30 bis 50 l Wasserstoff entspannt. Der MDA-Durchsatz entsprach einer Katalysatorbelastung von 0,11 bis 0,13 g MDA/ml Kat. x h und wurde in diesem Bereich gehalten.

Nach 333 Stunden zeigte das Reaktionsprodukt laut GC-Analyse folgende Zusammensetzung:

10

trans-trans-Isomeres:	18,2 %
3- und 4-Kern-Verbindungen:	0,25 %
Di-(4-aminocyclohexyl)-methan	98,9 %
Nebenprodukte	0,85 %.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Di-(4-aminocyclohexyl)-methan mit einem Anteil von 15 bis 25 Gew.-% des trans-trans-Isomeren durch katalytische Hydrierung von Di-(4-aminophenyl)-methan bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Wasserstoffdruck in Gegenwart eines Ruthenium enthaltenden Trägerkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Ruthenium-Katalysator auf einem mit Verbindungen von seltenen Erdmetallen (SE) und von Mangan behandelten Al₂O₃-Träger mit Rutheniumgehalten von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger so mit Verbindungen der SE und des Mangans behandelt wird, daß deren Gehalt zusammen 0,05 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt und das Gewichtsverhältnis SE:Mn auf 5:1 bis 1:5, bevorzugt 10:9 bis 1:2, eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit SE und Mn beaufschlagte Katalysatorträger auf eine Temperatur von 200 bis 450 °C, bevorzugt 250 bis 430 °C, erhitzt wird und danach das Ruthenium aufgetragen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als SE eines oder mehrere aus der Gruppe Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Dysprosium eingesetzt werden, bevorzugt Cer und/oder Lanthan eingesetzt werden, besonders bevorzugt Cer eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Oxid, Hydroxid oder Carbonat eines Alkalimetalls enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Al₂O₃ die α- oder die γ-Modifikation, bevorzugt die γ-Modifikation, eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator vor der Hydrierung von Di-(4-aminophenyl)-methan durch Behandlung mit Wasserstoff bei 150 bis 350 °C aktiviert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 160 °C, bevorzugt 90 bis 140 °C, und bei einem Wasserstoffdruck im Bereich von 20 bis 500 bar, bevorzugt 200 bis 400 bar, gearbeitet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei kontinuierlicher Reaktionsführung eine Katalysatorbelastung von 0,05 bis 0,5 kg Di-(4-aminophenyl)-methan pro Liter Katalysator und Stunde eingestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu hydrierende Di-(4-aminophenyl)-methan im Gemisch mit einem Lösungs-/Verdünnungsmittel im Gewichtsverhältnis 1:0,2 bis 1:2, bevorzugt 1:0,5 bis 1:1, eingesetzt wird, wobei als Lösungs-/Verdünnungsmittel Dioxan, Tetrahydrofu-

EP 0 476 359 A1

ran, Isobutanol, tert.-Butanol oder entstehendes Hydriergemisch, bevorzugt das entstehende Hydriergemisch, verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 4225

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
A	EP-A-0 351 661 (BAYER) * Beispiele 1,2 **	1-10	C 07 C 209/72 B 01 J 23/46		
D,A	EP-A-0 324 190 (HÜLS/MOBAY) * Seite 2 - Seite 3 **	1-10			
A	DE-A-1 542 392 (DUPONT) * Seite 24, Zeile 11 - Zeile 18; Beispiel 6 **	1-10			
A	EP-A-0 053 819 (BASF) * Anspruch 1 **	1			
D,A	DE-A-1 593 293 (DUPONT) * Anspruch 1 **	1			
D,A	US-A-3 644 522 (DUPONT) * Zusammenfassung **	1			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 07 C		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16 Dezember 91	Prüfer WELLS A.G.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.